

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272796

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 71/00	LQA		C 0 8 L 71/00	LQA
C 0 8 G 65/48	NQU		C 0 8 G 65/48	NQU

審査請求 未請求 請求項の数 9 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-82492	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月4日	(72) 発明者	三塚 雅彦 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	川畑 裕人 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	鶴田 学 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 新規な会合型増粘剤

(57) 【要約】

【解決手段】 少なくとも2個のアミノ基を分子の末端に有するポリエチレングリコール類に、アミノ基1個当たりアルケニルこはく酸無水物ないしアルキルこはく酸無水物を1分子付加した化合物

【効果】 ラテックスや水性塗料の増粘剤として優れた新しい会合型増粘剤が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2個のアミノ基を分子の末端に有するポリエチレングリコール類に、アミノ基1個当たりアルケニルこはく酸無水物ないしアルキルこはく酸無水物が1分子付加した化合物。

【請求項2】 式(1)〔化1〕

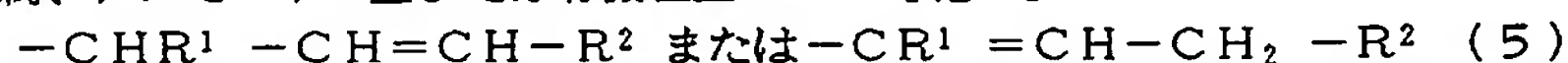
【化1】



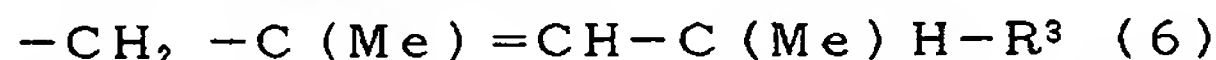
(式中のyは0~5の整数、Meはメチル基を表す)で表され、式(2)及び(3)中のBは式(4)〔化4〕



(式中のRは炭素数6~25のアルケニル基または炭素数6~25のアルキル基を表す。Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基または有機塩基



(式中、R¹、R²は独立して水素原子または炭素数1~22の直鎖状アルケニル基または炭素数1~22の直鎖状アルキル基を表し、R¹とR²の炭素数の合計は3

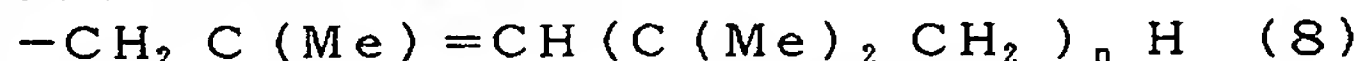


(式中、R³は水素原子または式(7)〔化7〕

【化7】



で表されるアルキル基であり、nは1~6の整数であ



(式中、nは1~5の整数である)または、式(9)

【化9】



(式中、nは1~5の整数である)で表される請求項2記載の化合物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれかに記載の化合物からなる会合型増粘剤。

【請求項7】 請求項1~5のいずれかに記載の化合物、または請求項6記載の会合型増粘剤を含むことを特徴とする水系組成物。

【請求項8】 多価金属塩類を添加することにより溶液粘度を調整しうることを特徴とする請求項7記載の組成物。

【請求項9】 水系組成物がラテックス組成物または水性塗料組成物である請求項7または8記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、少なくとも2個のアミノ基を分子の末端に有するポリエチレングリコール類にアルケニルこはく酸無水物ないしアルキルこはく酸無水物を付加させてなる新規な化合物；これからなる水溶性の会合型増粘剤、およびこの増粘剤を用いたラテックス組成物や水性塗料組成物などの水系組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ラテックスや水性塗料等の種々の



(式中のnは1~2000の整数)で表される化合物。

ただし式(1)中のAは式(2)〔化2〕

【化2】



(式中のxは1~6の整数)または式(3)〔化3〕

【化3】



【化4】

を表す)で表される。

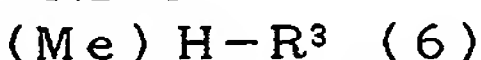
【請求項3】 式(4)中のRが式(5)〔化5〕

【化5】

~22の範囲にある)である請求項2記載の化合物。

【請求項4】 式(4)中のRが式(6)〔化6〕

【化6】



る)である請求項2記載の化合物。

【請求項5】 式(4)中のRが式(8)〔化8〕

【化8】

【化9】

用途で水溶性の増粘剤が使われている。例を挙げれば各種ポリアクリルアミド系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、カゼイン、アルギン酸、メチルセルロースやカルボキシメチルセルロース等のセルロースエーテル類、アラビアガム、トラガントガムやグアーガム等の天然多糖類等がある。近年になって会合型増粘剤(Associative Thickener)と総称される一群の化合物が開発された。米国特許US-4,426,485号、US-4,411,819号等に詳細な記述があるが、構造的にはポリエチレングリコールの両端に疎水基として高級アルキル基が付いている非イオン性の分子である。この会合型増粘剤の特徴として、分子量が千~10万程度の低分子量化合物にも関わらず増粘剤としての効果が大いことが挙げられる。また機能的には剪断力の増加に対する溶液粘度の低下が挙げられる。この性質は化合物の水溶液自体にも、またラテックスや水性塗料等の組成物とした場合にも存在し、会合型増粘剤の大きな特長となっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来のポリエーテル系会合型増粘剤は溶液粘度が増粘剤濃度に敏感であり、濃度調整による粘度の調整はしばしば面倒であった。またノニオン性のため会合基の疎水性が強く、水への溶解に

長時間を要した。そのため予めメタノールなどの有機溶剤に溶かし、これを水で希釈するなどの方法がとられてきたが、有機溶剤の混入が問題となる場合があった。また水溶液として市販されている増粘剤には取り扱いを容易にするために、プロピレングリコールなどの補助溶剤を添加し溶液粘度を抑制していたが、やはり有機溶剤による環境、衛生面での問題が生じていた。

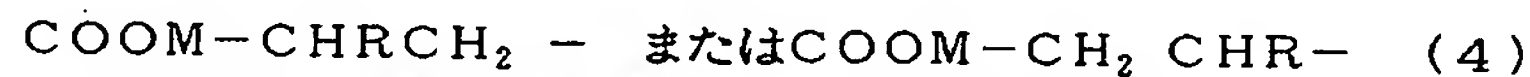
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、少なくとも2個のアミノ基を分子の末端に有するポリエチレングリコール類に、アルケニルこはく酸無水物ないしアルキルこはく酸無水物を付加させて得られる化合物が会合型増粘剤として有効であることを見出し本発明を完成した。

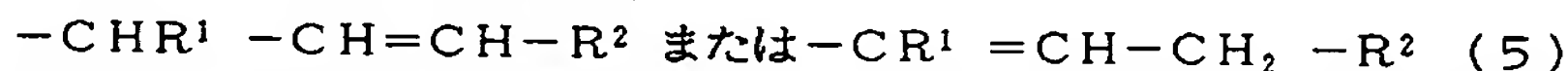
【0005】すなわち本発明は、(イ) 少なくとも2個のアミノ基を分子の末端に有するポリエチレングリコ



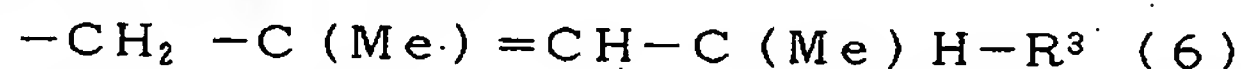
(式中のyは0~5の整数、Meはメチル基を表す)で表され、式(2)及び(3)中のBは式(4)〔化13〕



(式中のRは炭素数6~25のアルケニル基または炭素数6~25のアルキル基を表す。Mは水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基または有機塩基を表す)で表される。(ハ) 式(4)中のRが式



(式中、R¹、R²は独立して水素原子または炭素数1~22の直鎖状アルケニル基または炭素数1~22の直鎖状アルキル基を表し、R¹とR²の炭素数の合計は3~22の範囲にある)である(ロ)記載の化合物、



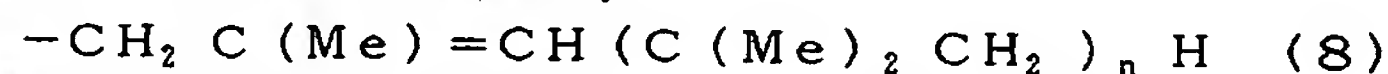
(式中、R³は水素原子または式(7)〔化16〕

【0013】

〔化16〕



で表されるアルキル基であり、nは1~6の整数であ



(式中、nは1~5の整数である)または、式(9)

〔化18〕



(式中、nは1~5の整数である)で表される(ロ)記載の化合物、(ヘ) (イ)~(ホ)のいずれかに記載の化合物からなる会合型増粘剤、(ト) (イ)~

(ホ)のいずれかに記載の化合物、または(ヘ)記載の会合型増粘剤を含むことを特徴とする水系組成物、

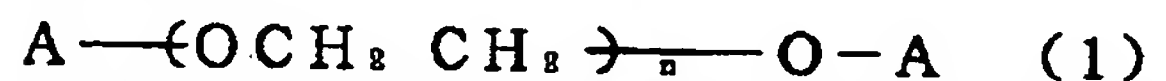
(チ) 多価金属塩類を添加することにより溶液粘度を調整しうることを特徴とする(ト)記載の組成物、

(リ) 水系組成物がラテックス組成物または水性塗料組成物である(ト)または(チ)記載の組成物に関するものである。

ール類に、アミノ基1個当たりアルケニルこはく酸無水物ないしアルキルこはく酸無水物が1分子付加した化合物、(ロ) 式(1)〔化10〕

【0006】

〔化10〕



(式中のnは1~2000の整数)で表される化合物。

【0007】ただし式(1)中のAは式(2)〔化11〕

【0008】

〔化11〕



(式中のxは1~6の整数)または式(3)〔化12〕

【0009】

〔化12〕

【0010】

〔化13〕

(5)〔化14〕

【0011】

〔化14〕

(ニ) 式(4)中のRが式(6)〔化15〕

【0012】

〔化15〕

る)である(ロ)記載の化合物、(ホ) 式(4)中のRが式(8)〔化17〕

【0014】

〔化17〕

【0015】

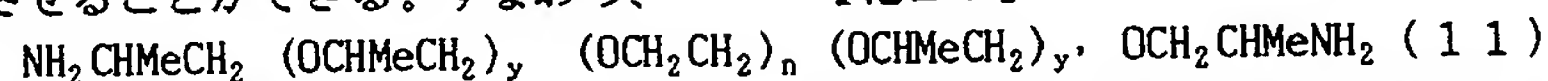
〔化18〕

【0016】本発明の特徴の一つとして、増粘剤の構造に、ポリエチレングリコールの親水性主鎖と疎水基の連結基としてこはく酸ハーフアミド基を有することが挙げられる。この連結基は親水基として近接するアミド基(-CONH-)とカルボキシル基(-COOH)を有し、酸やアルカリ中でも安定で耐熱性も高いなど非イオン性の連結基を有する従来の増粘剤よりも改良された性質をもつ。

【0017】この化合物はそのカルボキシル基が酸型(-COOH)の場合は水中で膨潤ないしゆっくりと溶

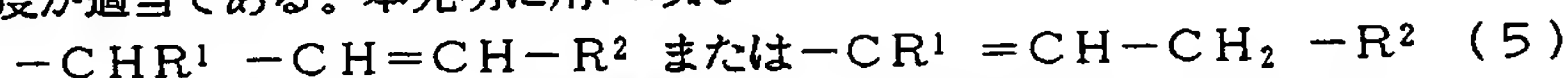
解するが、苛性ソーダ水溶液やアンモニウム水などの塩基類を添加することにより、速やかに水に溶解する。また、カルボキシル基が塩基型（ $-\text{COOM}$ 、 M はアルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニウム基または有機塩基等の対イオン類）の化合物を用いる場合には、そのまま容易に水に溶解できる。そのため従来のように有機溶剤に予め溶解して用いる必要が無くなる。

【0018】またもう一つの特徴として、水溶液に多価カチオンを含む多価金属塩類を添加すると、添加量に応じて溶液粘度が増加することが挙げられる。つまり Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{2+} や Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの多価カチオン類を含む多価金属塩類を水溶液に添加することにより、増粘剤の濃度がほぼ一定のまま溶液粘度を増加させることができる。すなわち、

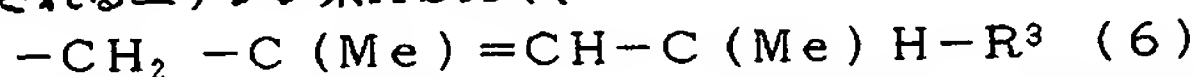


（式中の y および y' は 0～5 の整数、 n は 1～2000 の整数、 Me はメチル基）で表される化合物が例として挙げられる。

【0022】勿論本発明に用いられるポリエチレングリコール類は上に例示した化合物に特に限定されるものではなく、繰返し単位が 1～2000 程度のポリ（オキシエチレン）鎖の両末端に、ポリ（メチレン）基やポリ（オキシプロピレン）基などの疎水性ないし両親媒性を有する炭素数 1～18 程度の二価基を挟んでアミノ基が接続しているポリエチレングリコール類であればよい。該二価基の炭素数が大きすぎると製品の水への溶解性が低下するので好ましくない。ポリ（メチレン）基なら炭素数は 6 まで、ポリ（オキシプロピレン）基なら炭素数は 18 までが適当である。より好ましくはポリ（メチレン）基なら炭素数は 3、ポリ（オキシプロピレン）基なら炭素数は 3～6 程度が適当である。本発明に用いられ



（式中、 R^1 、 R^2 は独立して水素原子または炭素数 1～22 の直鎖状アルキル基または炭素数 1～22 の直鎖状アルケニル基を表し、 R^1 と R^2 の炭素数の合計は 3～22 の範囲にある）で表されるエチレン系 ASA や、



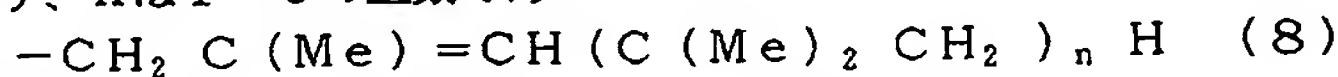
（式中、 R^3 は水素原子または式（7）〔化 24〕

【0026】

〔化 24〕



で表されるアルキル基であり、 n は 1～6 の整数であ



（式中、 n は 1～5 の整数である）または、式（9）

〔化 26〕



（式中、 n は 1～5 の整数である）で表されるイソブテン系 ASA 等が挙げられる。

【0029】より具体的には、エチレン系 ASA の例と

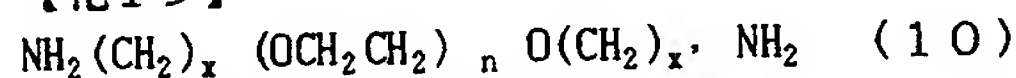
増粘剤水溶液やこの増粘剤を含む水系組成物の調整が極めて容易になり、また補助溶剤の使用も必要がなくなるという効果を有する。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる、少なくとも 2 個のアミノ基を分子の末端に有するポリエチレングリコール類（以下 PEG ジアミンと略記する）としては、式（10）〔化 19〕

【0020】

〔化 19〕



（式中の x および x' は 1～6 の整数、 n は 1～2000 の整数）や、式（11）〔化 20〕

【0021】

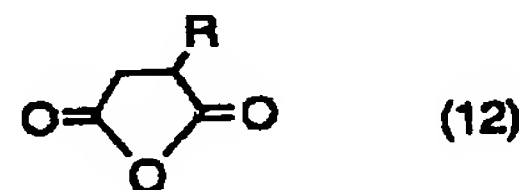
〔化 20〕



るアルケニルこはく酸無水物ないしアルキルこはく酸無水物（以下両者を総称して ASA と略記する）としては、式（12）〔化 21〕

【0023】

〔化 21〕



で表される化合物が挙げられる。ただし R は炭素数 6～25 のアルケニル基または炭素数 6～25 のアルキル基を表す。ASA は R の種類により更にいくつかに分類できるが、例を挙げれば、 R が式（5）〔化 22〕

【0024】

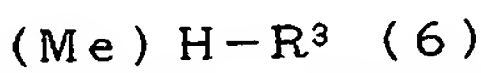
〔化 22〕



R が式（6）〔化 23〕

【0025】

〔化 23〕



る）で表されるプロピレン系 ASA や、 R が式（8）

〔化 25〕

【0027】

〔化 25〕

【0028】

〔化 26〕

しては n -ヘキセニルこはく酸無水物、 n -オクテニルこはく酸無水物、 n -デセニルこはく酸無水物、 n -ドデセニルこはく酸無水物、 n -テトラデセニルこはく酸

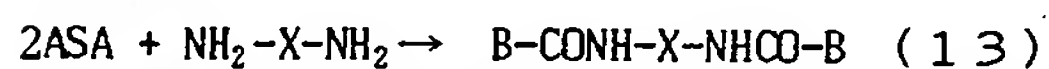
無水物、*n*-ヘキサデセニルこはく酸無水物、*n*-オクタデセニルこはく酸無水物、*n*-ドコセニルこはく酸無水物、4,9-デカジエン-1,2-ジカルボン酸無水物、*sec*-ヘキサデセニルこはく酸無水物、*sec*-オクタデセニルこはく酸無水物等が、プロピレン系ASAの例としてはジプロベニルこはく酸無水物、トリプロベニルこはく酸無水物、テトラプロベニルこはく酸無水物、ペンタプロベニルこはく酸無水物、ヘキサプロベニルこはく酸無水物等が、イソブテン系ASAの例としてはジイソブテニルこはく酸無水物、トリイソブテニルこはく酸無水物、テトライソブテニルこはく酸無水物、ペンタイソブテニルこはく酸無水物、ヘキサイソブテニルこはく酸無水物等が、その他のASAとしては*n*-オクチルこはく酸無水物、*n*-デシルこはく酸無水物、*n*-ドデシルこはく酸無水物、*n*-テトラデシルこはく酸無水物、*n*-ヘキサデシルこはく酸無水物、*n*-オクタデシルこはく酸無水物、イソオクタデシルこはく酸無水物、*n*-エイコシルこはく酸無水物等が挙げられる。

【0030】ASAは無水マレイン酸に末端オレフィンないし内部オレフィンを付加させることなどにより容易に得ることができる。またいくつかのASAについては既に工業的に製造されている。勿論本発明において用いられるASAは、その製造方法について特に限定するものではない。ASAにはアルケニル基内の炭素-炭素二重結合の位置に起因する構造異性体（アルケン-1-イル/アルケン-2-イル等）や炭素-炭素二重結合の回転に起因する構造異性体（E体/Z体）が存在しうるが、本発明においてはこれらの何れかの異性体を用いてもこれら異性体の任意の比率の混合物を用いても構わない。

【0031】本発明の、少なくとも2個のアミノ基を分子の末端に有するポリエチレングリコール類にアミノ基1個当たりアルケニルこはく酸無水物ないしアルキルこはく酸無水物を1分子付加した化合物（以下PEG-ASAと略記する）はこれらのPEGジアミン（以下化学式で $\text{NH}_2\text{-X-NH}_2$ と表記する）とASAを適当な溶媒中で、または無溶媒で反応させることにより得られる。反応は式(13)〔化27〕

【0032】

【化27】



で表される。ただし式中のBは式(14)〔化28〕

【0033】

【化28】



（式中のRはアルケニル基）で表される。PEGジアミンがASAに付加する際に、アミノの窒素が結合しうるカルボニル基が二種類あるために式(14)で表される二種類の構造異性体が生じる。両者の比率は反応条件や置換基Rにより異なるが、本発明においてはこれらの異

性体は特に区別せずに用いることができる。

【0034】式(14)で表されるPEG-ASAは酸型であるが、これを適当な塩基類で中和することにより、式(13)中のBが式(14')〔化29〕で表される塩基型のPEG-ASAが得られる。

【0035】

【化29】



ただし式中のMはLi、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属やBe、Mg、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属やアンモニウム基または各種の有機塩基を表す。以下に製造方法を説明する。攪拌装置を有する反応容器に原料のPEGジアミンとASAおよび必要に応じて溶媒を仕込む。

【0036】ASAの量は、PEGジアミンのアミノ基1モル当たり0.5~2モル、より好ましくは0.8~1.5モル、更に好ましくは0.9~1.2モルが適当である。ASAの量が0.5モルよりあまり少ないとPEGジアミンの両端にASAが付加できない。また2モルよりあまり多いと未反応のASAが多くなり不経済である。原料は一括で仕込んでもよいが、原料の一方ないし両方を分割してないしは連続的に仕込んでもよい。

【0037】反応は無溶媒で行ってもよいが、溶媒としてメタノールなどのアルコール系溶剤、ジメチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチルなどのエステル系溶剤、キシレンなどの芳香族系溶剤、ヘプタンなどの脂肪族系溶剤、THFなどのエーテル系溶剤などの一般的な有機溶剤やそれらの混合溶剤を用いることができる。用いる溶媒の量はPEGジアミン100重量部に対して10~500重量部程度が適当である。溶媒が多すぎると反応が遅くなり好ましくない。原料であるPEGジアミンの分子量が大きいほど溶解粘度が増すので、その場合には溶媒を用いた方が反応は容易であるが、溶媒の使用は本発明を特に限定するものではない。

【0038】反応容器を室温~100℃程度に保ちながら攪拌を続け反応させる。PEGジアミンは多くは室温で固体なので、無溶媒で反応させる場合には融点以上（分子量などにより異なるが30~70℃程度のものが多い）に加熱しPEGジアミンを溶解して反応を行う。溶媒を用いた場合にはこの限りではない。反応温度は原料の混合物が液状になっていれば、室温程度でも充分進行するが、反応を促進させるために100℃程度まで加熱することができる。より好ましくは30~70℃程度で反応させる。反応温度が100℃よりあまり高いと副反応が生じるなど好ましくない。反応時間は特に限定するものではなく、溶媒の使用量や反応温度などにより異なるが10分~5時間で充分である。

【0039】反応容器内の雰囲気は特に限定はないが、有機溶剤を用いる場合には窒素ガスのような不活性ガスで空気を置換した方がよい。反応容器内の圧力も特に限

定はないが、常圧ないし弱加圧状態が適当である。以上の操作により酸型のPEG-ASAが合成できる。この生成物は通常用いられる方法により、溶媒除去、乾燥、粉碎等の操作により製品とすることができる。

【0040】酸型のPEG-ASAはLiOH、NaOH、KOH、RbOH、CsOHなどのアルカリ金属水酸化物やBe(OH)₂、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂などのアルカリ土類金属水酸化物やアンモニアまたは有機アミン類などの有機塩基類などの各種塩基類により中和して塩基型PEG-ASAを得ることができる。なかでも塩基として特に好ましいのはアルカリ金属水酸化物である。中和は酸型のPEG-ASAの水溶液または有機溶剤の溶液に中和に必要な量の塩基を加えることなどにより容易に行える。

【0041】本発明で得られる会合型増粘剤は、重量平均分子量がおよそ500～10万の範囲にある。分子量が500未満では十分な増粘効果が得られない。また10万を超えると溶解性が低下し会合型増粘剤の用途には適当でないことが多い。

【0042】溶液粘度をB型粘度計6rpmで測定した場合、5%水溶液で10～1,000,000cp(センチポイズ)程度の範囲の化合物が得られる。増粘剤の分子量、ASAの種類等により粘度は大きく異なる。使用目的に応じて所望の粘度の増粘剤が利用できるのも本発明の特長の一つである。

【0043】本発明の増粘剤は、各種ラテックスや各種顔料を溶解ないし分散させた水系塗料などの、水を分散媒とする各種の水系組成物に0.1～10重量%程度添加することにより、液垂れ防止や塗工性の向上などの効果を発現させることができる。具体的には、増粘剤を添加することにより組成物の粘度が増すのみならず、低剪断応力時には粘度が比較的高く液垂れし難く、高剪断応力時には粘度が相対的に低下して塗布が容易になる。

【0044】また本発明の増粘剤を添加した上記水系組成物は、Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Sn²⁺、Fe²⁺やAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺などの多価カチオン類を含む多価金属塩類ないし該多価金属塩類水溶液をこの組成物に添加することにより増粘剤の濃度がほぼ一定のまま溶液粘度を増加させることができ、増粘剤を含む水系組成物の粘度調整が極めて容易になる。勿論、増粘剤として本発明の会合型増粘剤と従来の会合型増粘剤やセルロースエーテル類、ポリアクリルアミド系ポリマー、ポリエチレンオキシド等の他の増粘剤を併用して用いることもできる。

【0045】

【実施例】以下、実施例で本発明を詳細に説明するが、勿論本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。以下において%は重量基準である。分子量はGPC

分析法により、THF溶媒中、ポリエチレングリコールを標準として求めた。溶液粘度は25℃でB型粘度計(6rpm)を用いて測定した。IRスペクトルはシリコンウエハ上にフィルムを形成し、これをFT-IRで測定した。分析値の単位はcm⁻¹、カッコ内の記号はピーク相対強度を表し、s>m>wの順に弱くなる。bは幅広いピークを表す。また以下でアミン価とはPEG-ジアミン1g中のアミノ基を中和するのに必要な一塩基酸のモル数である。

(PEG-ASAの製造)

〔実施例1〕300ml丸底フラスコにPEG-ジアミンとして川研ファインケミカル(株)製PEOアミン6000(分子構造が該式(10)で表され、重量平均分子量7,800、分散度1.3、アミン価0.217mmo1/gのもの)を10.0g、ASAとして三菱石油製sec-オクタデセニルこはく酸無水物(式(5)においてR¹とR²がともにアルキル基で、R¹とR²の炭素数の合計が15のもの。商品名パベラス-NP)を0.76g、溶媒のキシレンを50g仕込み、窒素シール下で攪拌しながら70℃に加熱した。1時間加熱しながら攪拌を続けた。生成物をビーカーに移し、真空オーブン内で70℃に加熱しながら溶媒のキシレンを留去した。収量16.3gで酸型PEG-ASA(重量平均分子量9,000、分散度1.3)を得た。

【0046】上の酸型PEG-ASAの10.0gと苛性ソーダ0.081gを1Lビーカーに入れ、純水を190g加えて1時間室温で攪拌した。PEG-ASAは均一に溶解し、PEG-ASAの5%溶液を得た。溶液粘度は300cpであった。この溶液の50gを取り、80℃常圧で乾燥させPEG-ASAナトリウム塩(塩基型PEG-ASA)を得た。

【0047】以下に分析結果を示す。

1)酸型のIRスペクトル(図1):2885(s),1966(b),1733(w),1672(w),1540(w),1467(m),1360(m),1344(m),1280(m),1235(w),1149(m),1114(s),1061(m),947(m),843(m)。なお、1733、1672、1540cm⁻¹はこはく酸ハーフアミド構造に特徴的なピークである。

2)塩基型のIRスペクトル(図2):2888(s),1966(b),1729(w),1666(w),1543(w),1467(m),1360(m),1344(m),1281(m),1242(m),1149(m),1110(s),1062(m),964(m),843(m)。

なお、1729、1672、1540cm⁻¹はこはく酸ハーフアミド構造に特徴的なピークである。

【0048】〔実施例2〕300ml丸底フラスコにPEG-ジアミンとして川研ファインケミカル(株)製PEOアミン6000(分子構造が該式(10)で表され、重量平均分子量7,400、分散度1.3、アミン価0.185mmo1/g)を50.0g、ASAとして東京化成製n-オクタデセニルこはく酸無水物(式(5)においてR¹=水素、R²=n-ペンタデシルのもの)を

3. 24 g、溶媒のキシレンを50 g仕込み、窒素シール下で攪拌しながら70℃に加熱した。1時間加熱しながら攪拌を続けた。生成物をビーカーに移し、真空オーブン内で70℃に加熱しながら溶媒のキシレンを留去した。収量52.5 gで酸型PEG-ASA（重量平均分子量8,700、分散度1.3）を得た。

【0049】上の酸型PEG-ASAの15.0 gと苛性ソーダ0.106 gを1 Lビーカーに入れ、純水を285 g加えて1時間室温で攪拌した。PEG-ASAは均一に溶解し、PEG-ASAの5%溶液を得た。溶液粘度は400 cpであった。この溶液の50 gを取り、80℃常圧で乾燥させPEG-ASAナトリウム塩（塩基型PEG-ASA）を得た。

【0050】以下に分析結果を示す。

1) 酸型のIRスペクトル（図3）：2887(s), 1966(b), 1732(w), 1674(w), 1538(w), 1467(m), 1360(m), 1344(m), 1281(m), 1242(m), 1150(m), 1111(s), 1062(m), 964(m), 843(m).
なお、1732、1674、1538 cm^{-1} はこはく酸ハーフアミド構造に特徴的なピークである。

2) 塩基型のIRスペクトル（図4）：2886(s), 1966(b), 1704(w), 1666(w), 1572(w), 1467(m), 1360(m), 1344(m), 1281(m), 1242(m), 1149(m), 1114(s), 1062(m), 964(m), 843(m).
なお、1704、1674、1538 cm^{-1} はこはく酸ハーフアミド

構造に特徴的なピークである。

【0051】（カルシウム塩による粘度の調整）

〔実施例3〕実施例1で得られたPEG-ASAの5%溶液を水で1/2に希釈し（2.5%）、苛性ソーダでpH11に調整した。この溶液60 gに1 M塩化カルシウム水溶液を所定量加えてよく混合した後に溶液粘度を測定した（表1）。カルシウム添加により溶液粘度が350%まで増粘できた。

【0052】〔実施例4〕実施例2で得られたPEG-ASAの5%溶液（pH8.4）62 gに1 M塩化カルシウム水溶液を所定量加えてよく混合した後に溶液粘度を測定した（表1）。カルシウム添加により溶液粘度が250%まで増粘できた。

【0053】実施例3～4ではゴム粒子や顔料等を含まない系での粘度変化を示したが、各種ラテックス系や各種顔料を溶解ないし分散させた系においても、粘度の絶対値は系により異なるが、同様な粘度調整が可能なことは勿論である。一般に会合型増粘剤を含む水系組成物では、増粘剤添加量の僅かな変動により粘度が大きく変動する。少量の多価金属塩類の添加により粘度調整できることは、溶液調整の作業性を向上させ、また製品の品質管理を容易にする。

【0054】

【表1】

表1 カルシウム塩による粘度調整の結果

実験番号	1M CaCl_2 溶液 添加量 (mL)	Ca添加量 (mg-Ca/g-soln)	粘度(6rpm) (cp)
実施例3	0	0	22
	0.2	0.13	49
	0.5	0.33	68
	1.1	0.73	77 (350 %)
実施例4	0	0	400
	0.3	0.19	780
	0.6	0.39	930
	1.2	0.78	1010 (250 %)

【0055】

【発明の効果】本発明によって、ラテックスや水性塗料用の増粘剤として優れた新しい会合型増粘剤が提供される。

【図面の簡単な説明】

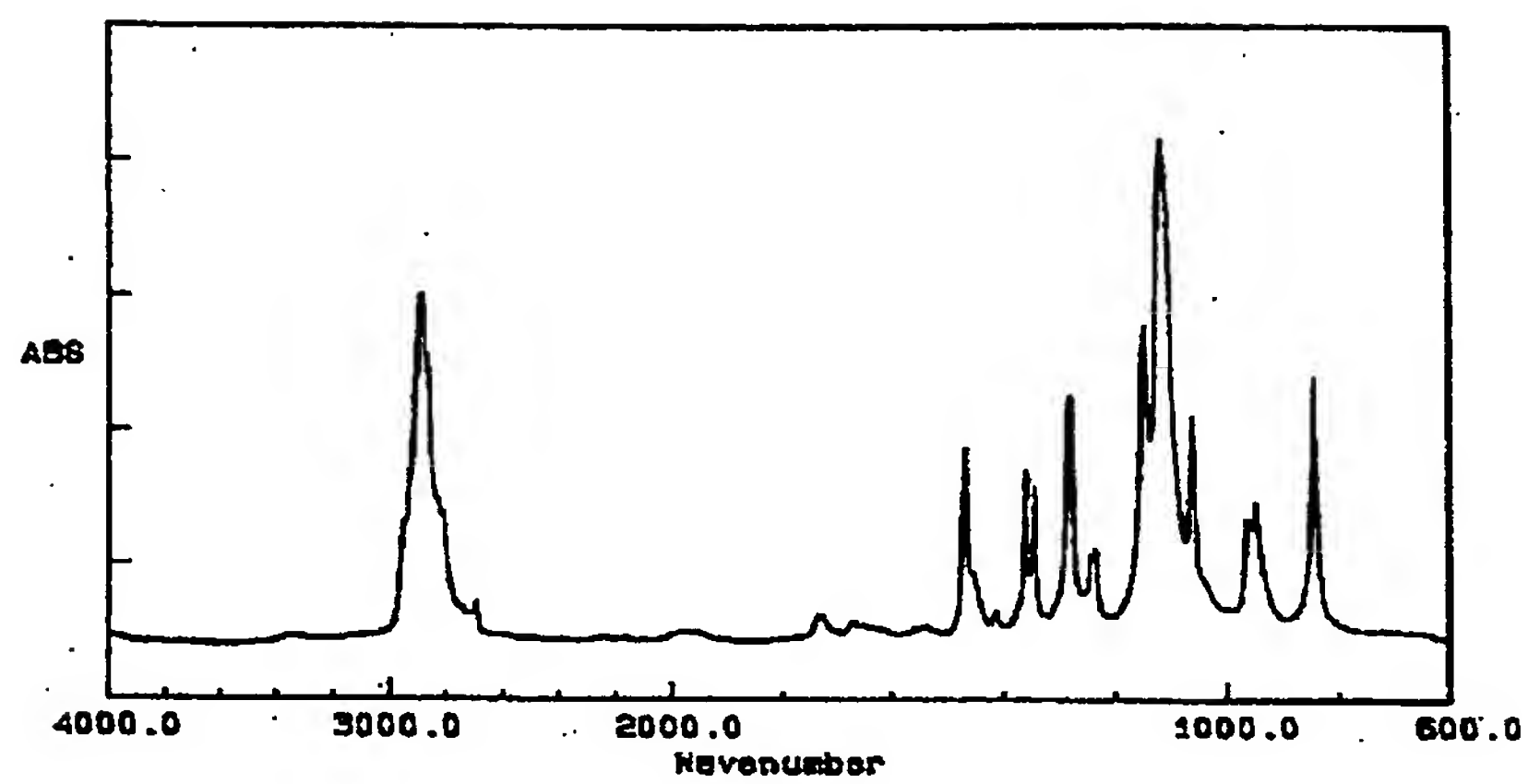
【図1】酸型PEG-ASAのIRスペクトル

【図2】塩基型PEG-ASAのIRスペクトル

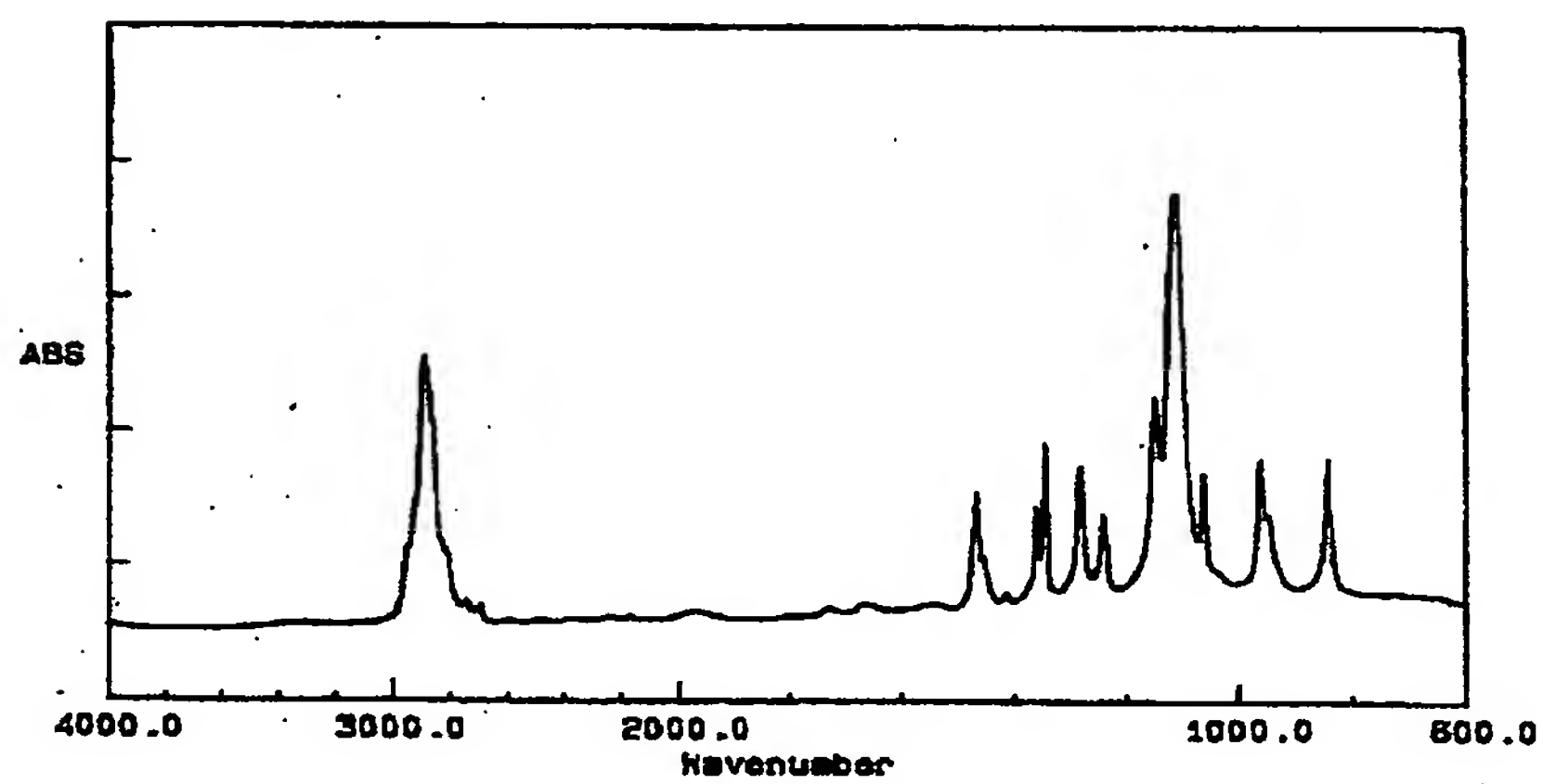
【図3】酸型PEG-ASAのIRスペクトル

【図4】塩基型PEG-ASAのIRスペクトル

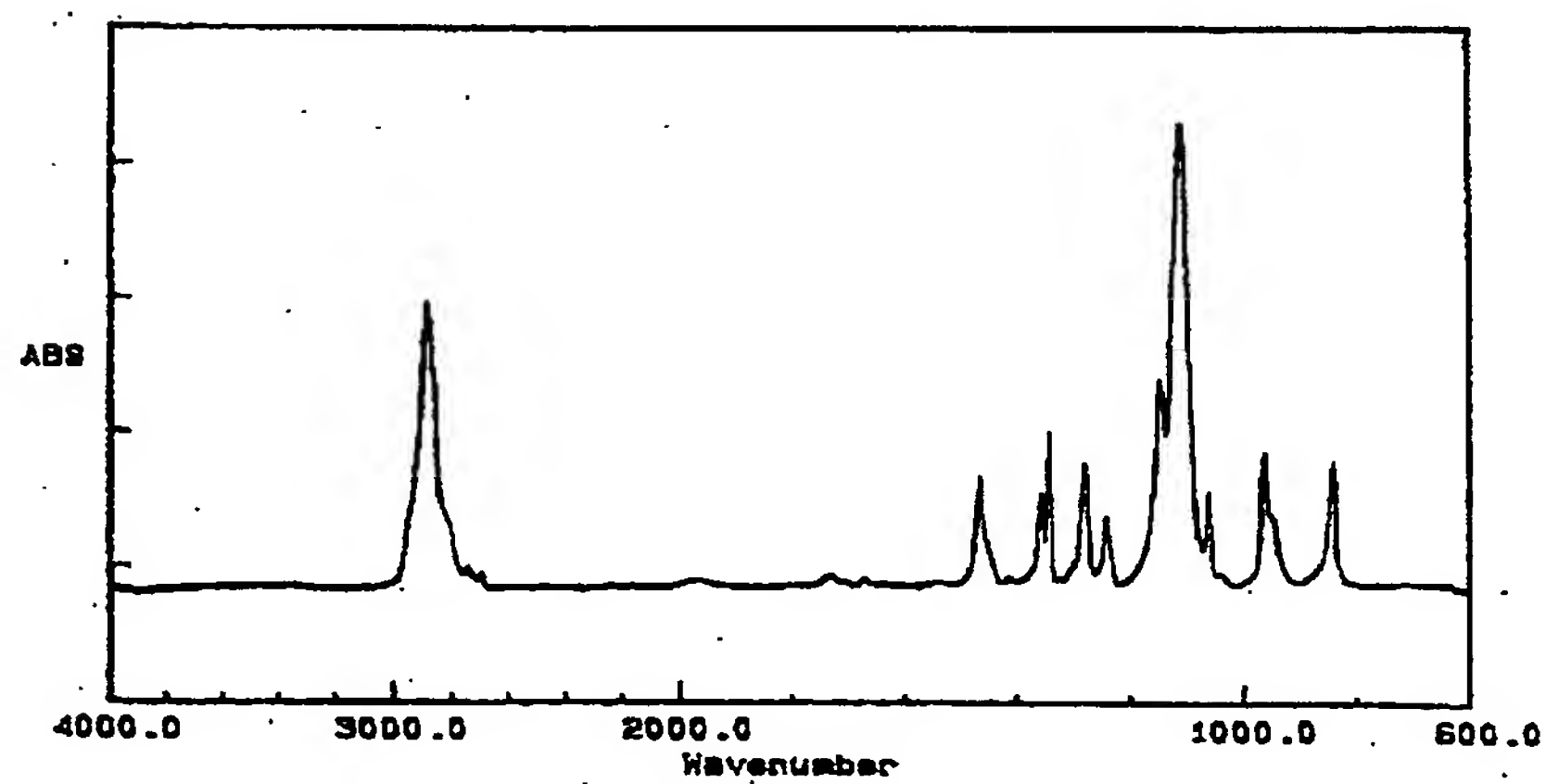
【図1】



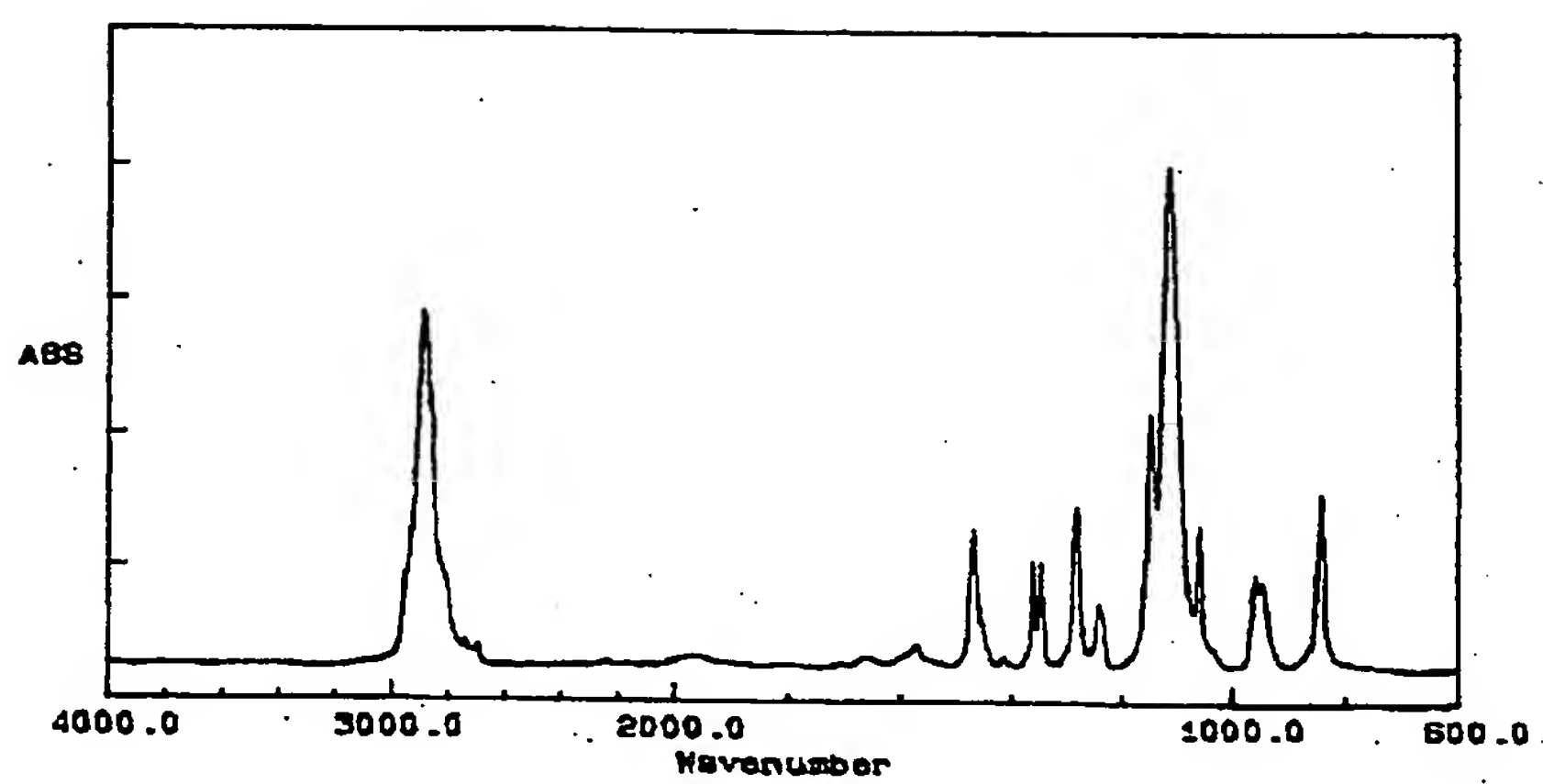
【図2】



【図3】



【図4】



<p>98-004296/01 A82 G02 (A25) MITK 96.04.04 MITSUI TOATSU CHEM INC *JP 09272796-A 96.04.04 96JP-082492 (97.10.21) C08L 71/00, C08G 65/48 Associative thickener - where alkenyl succinic anhydride or alkyl succinic anhydride is added to polyethylene glycol(s) having two or more amino groups at terminals C98-001736</p>	<p>A(7-B, 8-S5, 10-E1, 12-B1A) G(2-A3)</p>
<p>The associative thickener, has alkenyl succinic anhydride or alkyl succinic anhydride added to polyethylene glycols having two or more amino groups at terminals of the molecule such that the number of the anhydride molecules added is 1 per 1 amino group.</p> <p><u>USE</u> The associative thickener is useful for a latex composition or a water paint composition etc.</p> <p><u>PREFERRED CONDITIONS</u> The new compound is preferably of formula A(OCH₂CH₂)_n-O-A (1); n integer of 1-2000; A = a group of formula B-CONH(CH₂)_x- (2) or a group of formula B-CONHCH₂MeCH(OCHMeCH₂) (3);</p>	<p>x = an integer of 1 - 6; y = an integer of 0 - 5; Me = methyl group; B = a group of R: alkenyl of 6-25c, alkyl of 6-25C; M = H atom, alkali metal, alkaline earth metal, ammonium or an organic base, which is pref a group of formula -CHR¹-CH=CH-R² or -CR¹=CH-CH-R² (5), formula -CH₂-C(Me)=CH-C(Me)H-R³ (6), formula -CHC(Me)=CH₂(C(Me)CH₂)_nH (8) or formula -CH₂C(=CH₂)CH₂(C(Me)CH₂)_nH (9); R¹, R² = H atom or alkenyl of 1-22C, alkyl of 1-22C, the total number of carbon atoms in R¹ and R² is 3 - 22, R³ = H atom or an alkyl group of formula -(CH₂-CH(Me))_n-H (7); n in formula (7) is an integer of 1-6; and n in formula -CH₂C(=CH₂)CH₂(C(Me)₂CH₂)_nH (8) and formula -CH₂C(=CH₂)CH₂(C(Me)₂CH₂)_nH (9) is an integer of 1-5.</p> <p>JP 09272796-A+</p>

Devent

THIS PAGE BLANK (USPTO)

EXAMPLE

Synthesis of PEG-ASA (a cpd in which alkenyl succinic anhydride or alkyl succinic anhydride is added to polyethylene glycols having two or more amino groups at terminals of the molecule such that the number of the anhydride molecules added is 1 per 1 amino group) 10.0 g of PEG-diamine (PEO amine 6000 of formula $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{O}(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ (10), 0.76 g of ASA (sec-octadecenyl succinic anhydride) and 50 g of xylene were heated under nitrogen with stirring at 70 °C for 1 hour.

The resulting mixt was heated at 70 °C in a vacuum oven to remove the xylene and 16.3 g of acid type PEG-ASA (wt av molecular weight of 9000) was obtained. 10.0 g of the acid type PEG-ASA and 0.081 g of caustic soda were added to a 1 l beaker and 190 g of pure water was added and stirred for 1 hour at room temperature. The PEG-ASA was homogeneously dissolved to give 5 % soln of PEG-ASA. The viscosity of the soln was 300 cp. 50 g of the soln was dried at 80 °C under normal pressure to give PEG-ASA sodium salt (base type PEG-ASA). (JS)
(9pp055DwgNo.0/0)

JP 09272796-A

Devent

THIS PAGE BLANK (USPTO)